

**PROCESS FOR RECOVERING MOLYBDENUM FROM WASTE CATALYST OF DESULFURNIZATION**

Publication number: JP52052895  
Publication date: 1977-04-28  
Inventor: SHINOHARA YUKIO; MIHASHI MASAKAZU  
Applicant: MITSUI MINING & SMELTING CO  
Classification:  
- International: C01G39/00; C01G39/00; (IPC1-7): C01G39/00  
- european:  
Application number: JP19750128912 19751028  
Priority number(s): JP19750128912 19751028

[Report a data error here](#)

**Abstract of JP52052895**

PURPOSE: To recover Mo composition from waste catalyst of fuel oil desulfurization by extraction method.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



2000円

2000円

## (1) 許 願

特許庁長官 殿

昭和50年10月28日

## 1. 発明の名称

脱硫酸触媒からのモリブデンの  
回収方法

## 2. 発明者

固 所 東京都練馬区上石神井1-103-12  
氏 名 篠原 卓雄 (ほか1名)

## 3. 特許出願人

固 所 東京都中央区日本橋富町2-1-1  
名 称 三井金属鉱業株式会社

(代表者) 尾本 信平

## ⑯ 日本国特許庁

## 公開特許公報

⑯ 特開昭 52-52895

⑯ 公開日 昭52(1977)4.28

⑯ 特願昭 50-128912

⑯ 出願日 昭50(1975)10.28

審査請求 未請求 (全6頁)

## 序内整理番号

2121 41  
7229 4A

## ⑯ 日本分類

15 F2  
139/49⑯ Int.Cl<sup>2</sup>

C01G 39/00

識別  
記号

## 4. 代理人

固 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
新大手町ビルディング331  
電 話 (211) 3661 (代 4)  
氏 名 (6669) 代理権 沢 村 駿 (ほか3名)

50 128912

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

脱硫酸触媒からのモリブデンの回収方法

## 2. 特許請求の範囲

脱硫酸触媒をアルカリ液で抽出し、抽出された  
バナジウム及びモリブデン成分を含む抽出液に硝  
石塩を加えてバナジウム成分を沈殿させて分離し  
たモリブデン酸ナトリウムを含む溶液に塩化アン  
モニウムを加え、アルミニウム分を沈殿除去し、  
分離したモリブデン酸ナトリウム溶液を濃縮し、  
酸を加えて油を精製し、更に濃縮し、酸化モリブ  
デンを析出沈殿させ、これを汎過し、得られた酸  
化モリブデンを加熱することを特徴とする酸化モ  
リブデンを脱硫酸触媒から回収する方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は重油の脱硫酸触媒からモリブデン成分  
を抽出回収する方法に関する。

近年、石油の需要は著しく増加し、そのために  
大気汚染も激しくなり、重油の低硫化が要求さ  
れ、それに伴つて脱硫酸触媒による石油の低硫化が

有効な方法として採用されるようになり、従つて  
脱硫酸触媒の量が増加している。この脱硫酸触媒  
はモリブデン、バナジウム、コバルト、ニッケル  
などの有価成分を含有しているので、これらの有  
価成分を有利に回収することは、脱硫酸触媒の低  
減と資源の利用率を向上させる上で重要である。

従来、脱硫酸触媒からモリブデンを回収する方  
法は該触媒を焙燒し、モリブデン、バナジウム  
などを可溶性にし、これを抽出した後、通常の回  
収法、いわゆる混式法などによつて分離回収が行  
われている。

この通常の回収法は触媒を液化焙燒して水溶  
化ナトリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ又  
は酸で抽出する方法、あるいは水溶化ナトリウム、  
炭酸ナトリウム、塩酸などを添加してソーダ焙燒  
し、しかしる後水で抽出する方法があり、これらの  
抽出方法によつて得られた抽出液にアンモニウム  
塩の添加、酸添加による加水分解、及び油側塩な  
どの分離法を組み合せてモリブデンをモリブデン  
酸又はモリブデン酸アンモニウムの沈殿として回収す

る方法である。この通常の回収法の欠点はモリブデンが酸及び温度によつて原子価が変化するので、モリブデンを一定の形に保持させることは確めて複雑で高度の技術を要する。しかも、抽出液中にアルミナ、シリカなどが多量に溶出している場合回収率、純度などが極めて悪い。以上の欠点から従来法は工業的に満足し得る方法とは言えなかつた。

本発明は上記従来法の諸欠点を排除した脱硫酸触媒からのモリブデンの回収方法である。

本発明者らは、脱硫酸触媒を水酸化アルカリ水溶液をもつて、温度 $120^{\circ}\text{C}$ 以上で抽出し、含まれているモリブデン及びバナジウム成分並びにアルミナの主要部分を溶出させ、コバルト及びニッケルを含む残渣から分離し、抽出液中のバナジウム及びアルミナ成分を生石灰、消石灰、硫酸カルシウム及び塩化カルシウムの1種又はそれ以上と反応させ、バナジウム成分を含む沈殿相と、モリブデン成分を含む液相とを分離し、要すれば抽出残渣を硫酸と反応させてコバルト及びニッケル成

分を可溶化することを特徴とする脱硫酸触媒から有価金属を抽出回収する方法を発明した(特開昭50-10881号)。

本発明は、上記のようにしてバナジウム成分を含む沈殿相と分離されたモリブデン成分を含む液相に塩化アンモニウムを添加し、アルミニウム分を水酸化アルミニウムとして沈殿させ、分離されたモリブデンとアンモニウム溶液を得。これを煮沸し、アンモニアを回収し、濃縮液に塩酸を加えて、pHを調整し、更に煮沸して酸化モリブデンを沈殿させ、汎過し、汎液は必要に応じて上記抽出液用の塩酸に添加して回収系にもどし。酸化モリブデンをか焼し、製品酸化モリブデンを得る方法である。

脱硫酸触媒を焙焼し、アルカリ抽出し、モリブデン成分をバナジウム成分と分離する前工程及びその分離されたモリブデン成分を本発明に従つて処理する工程のフローシートを第1図に示す。

本発明方法の工程並びにその前工程を以下に説明する。

前工程：脱硫酸触媒を焙焼し、それを粉砕、水酸化ナトリウム溶液で熱時抽出し、アルカリ抽出液と、ニッケル及びコバルト成分を含有する残渣とに分離し、酸残渣分は水を加えてレバルプし。洗浄液を上記アルカリ抽出液に添加、合流し、消石灰を加え、バナジウム成分を沈殿させ、モリブデン成分溶液と分離する。

本発明工程：上記前工程で得たモリブデン成分溶液(粗 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ )に塩化アンモニウムを加え、アルミニウム分を $\text{Al}(\text{OH})_3$ として沈殿させ、汎液、精製モリブデン酸ナトリウム液を濃縮すると同時にアンモニアを回収し、塩酸(必要に応じて、前回の酸化モリブデンを分離したときの汎液を加えて)を加えてpHを0.2~3.0に調整し、濃縮し、析出する酸化モリブデンを汎取(汎液は、必要に応じて、次回の出荷用塩酸に加えて本回収系にもどす)、尚沈殿を約 $500^{\circ}\text{C}$ でか焼して、製品酸化モリブデンを得る。

上記のようにして前工程において分離されたモリブデン成分溶液の組成は始液によつて差がある

が、一例として次の通りである。

$\text{MoO}_3$  16.2 g / l  $\text{V}_2\text{O}_5$  0.25 g / l  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  7.08 g / l

本発明は、このようなモリブデンを含む溶液を原料とする処理方法である。すなわち粗 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 液に塩化アンモニウムを加え、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ を $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ に転化させ、粗 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 液中に存在する $\text{NaAlO}_2$ を加水分解させて $\text{Al}(\text{OH})_3$ として沈殿させ、沈殿を汎別し、精 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 液を得。これを始液の $1/2$ に蒸発濃縮すると同時にアンモニアを回収し、その濃縮液に塩酸を加えてpHを0.2に調整後、再び始液の $1/4$ 量まで蒸発濃縮を行い。析出した $\text{MoO}_3$ 沈殿を電気炉で $500^{\circ}\text{C}$ にて2時間か焼して製品 $\text{MoO}_3$ を得るものである。なお得られる酸化モリブデンの純度は95%以上で回収率は93%以上であり且つ沈殿の汎過は容易である。

#### 実施例及び参考例

##### (1) 粗 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 液の精製の実施例及び参考例

脱硫酸触媒を焙焼し、アルカリ抽出し、抽出

液に消石灰を加えてバナジウム成分を沈殿として除いた粗  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  液を出発物質とし、これに塩化アンモニウムを液を加えて (40~100 g/l) 添加し、表-1 に示すようにそれぞれ調整し、80~85°Cにて1時間かきませ、沈殿を分離し、粗  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  を得た。

表 - 1

実験 例 番 号	参考 例 番 号	塩化アンモニウム 添加量		生成物の組成						pH
				生成物		$\text{MoO}_3$		$\text{Al}_2\text{O}_3$		
		g/l	対 $\text{Na}$ 当量	品名	数量	品位	分布	品位	分布	
		原料 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 液			0.5 <sup>a</sup>	20.6 g/l	100%	5.27 g/l	100%	12.5
1	1	40	0.60	混の まき	沈殿を 生ぜず					12.0
1		50	0.75	母液	0.63 <sup>b</sup>	16.4 g/l	99.9%	1.65 g/l	39.5%	10.0
				沈殿	2.9 g	0.20%	0.1	54.5%	60.0	
2		60	0.90	母液	0.73 <sup>b</sup>	13.8 g/l	98.0%	0.03 g/l	0.8%	9.5
				沈殿	4.2 g	1.19%	0.5	61.0%	97.0	
3		80	1.20	母液	0.85 <sup>b</sup>	11.8 g/l	97.5%	0.02 g/l	0.8%	8.9
				沈殿	4.3 g	1.56%	0.7	60.5%	98.0	
	2	100	1.50	母液	1.07 <sup>b</sup>	9.05 g/l	94.0%	0.00	—	8.2
				沈殿	4.8 g	9.37%	4.4	0.64%	100	

上表からわかるように、粗  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  液に塩化アンモニウムを 60~80 g/l 加えればモリブデン分の汎液への移行率 97% 以上で液中のアルミニウム分を 0.03 g/l まで除去できる。

上段の液中のアルミニウム濃度と並び  $\text{NH}_4\text{Cl}$  添加量との関係のグラフを第2図に示す。すなわち、アルミニウムは出 1.0 付近で加水分解を起し、出 9.5 で 0.034 g/l まで  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を除去できることがわかる。

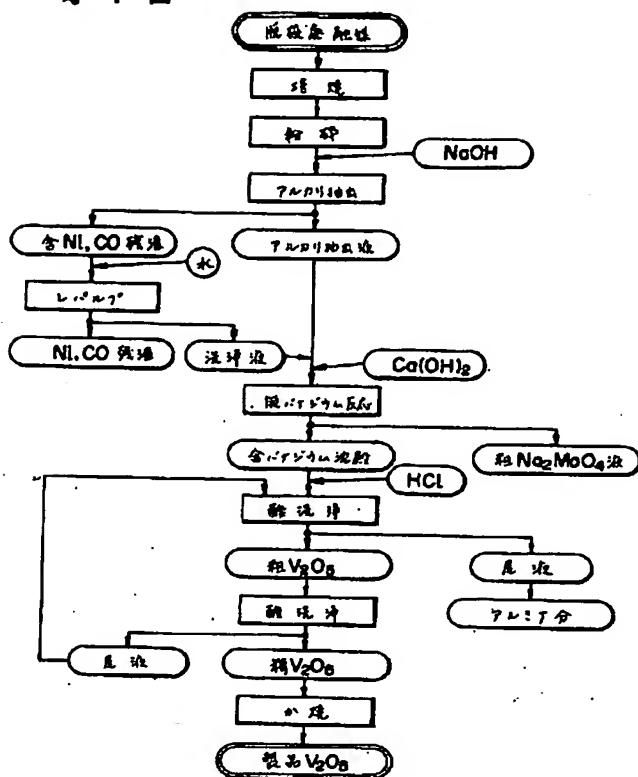
(2) 精  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  液から純品  $\text{MoO}_3$  の製造の実施例及び参考例

上記のようにして精製して得られた精  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  を、始液の  $\frac{1}{2}$  量に 95~100 KC 加熱蒸発浓缩し、その溶液に 3.6% 塩酸(成葉/級)を加えて、出を表-3 に示すように 0.2~5.8 KC 調整後、再び 95~100 °C にて蒸発浓缩して、液量を始液の  $\frac{1}{4}$  量とし、析出させた  $\text{MoO}_3$  沈殿を電気炉で、500 °C にて 2 時間加熱して純品  $\text{MoO}_3$  を得た。

表 - 3

実施例番号	参考例番号	条件		生成物		生成物の組成				
		中和 pH	塩酸添加量	生成物		$\text{MoO}_3$		Mo 以外の成分		
				$\text{MoO}_3$ (焙焼物)	数量	品位	採取率	Na	$\text{V}_2\text{O}_4$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
精 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 液					2.0 g	14.3%	100%	21.0 g/l	0.05 g/l	0.01 g/l
1	1	5.8	0 g	$\text{MoO}_3$ (焙)	20.2 g	81.3%	57.4%	13.3%	0.01%	0.01%
1		3.0	8.4	"	33.1 g	83.7%	96.8%	7.21%	0.01%	0.01%
2		2.0	16.8	"	29.4 g	90.5%	93.0%	5.49%	0.01%	0.01%
3		1.0	18.1	"	28.3 g	94.2%	93.4%	3.86%	0.02%	0.001%
4		0.2	25.3	"	28.2 g	95.3%	93.0%	3.15%	0.03%	0.001%

第1図



一上表に示された結果から、粗  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  液を  $1/2$  量に濃縮後、塩酸で pH を 0.2 ～ 1.0 に調整して適当すれば品位 9.4% 以上 の 製品  $\text{V}_2\text{O}_5$  が得られ、 $\text{Na}$  分は 3 ～ 4% 含有されているが、その他の不純分は或めて少量しか含有されていないことがわかる。

pH が 1.0 以上になると  $\text{MoO}_3$  沈殿の  $\text{Na}$  の含有量が増加する。

なお採取率最高の pH は 3.0 で、96.8% であるが、その  $\text{MoO}_3$  沈殿には  $\text{Na}$  が 7.2% 以上も含有されている。pH 3.0 以上では  $\text{Na}$  の含有量が更に増加し、採取率も低下するので好しくない。

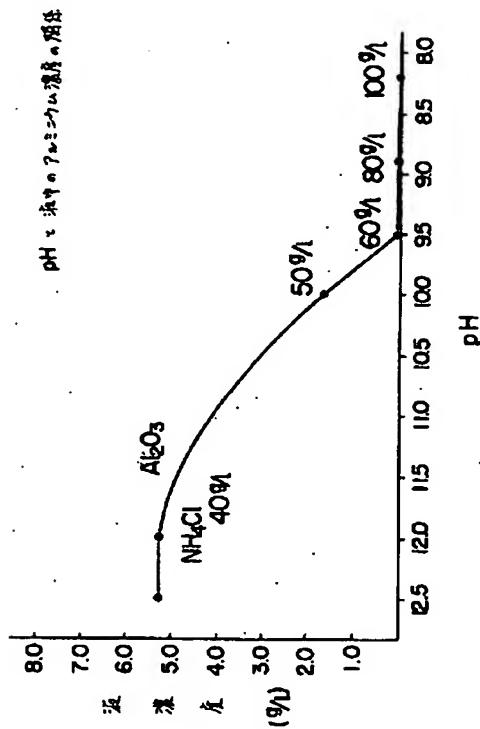
#### 図面の簡単な説明

第1図は前工程を含む本説明方法の工程を説明するためのフローチートである。

第2図はアルミニウム濃度と pH 並びに  $\text{NH}_4\text{Cl}$  添加量との関係を示すグラフである。

代理人 沢 村 勲  
外 3 名

第2図



#### 5. 添付書類の目録

(1) 既存書類	1 頁	(4) 送付状及封入封緘	各 1 頁
(2) 明細書	1 頁	(5) 送付状	1 頁
(3) 図	1 頁	(6) 送付状	1 頁

#### 6. 前記以外の発明者、特許権者または代理人

##### (1) 発明者

居 所 東京都日野市多摩平 5-10-1  
氏 名 三橋正和

##### (2) 出願人

##### (3) 代理人

居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
新大手町ビルディング331  
電 話 (211) 36551 (代 22)  
氏 名 (7204) 代理士 沢 村 勲  
居 所 同  
氏 名 (6926) 代理士 寺崎孝一  
居 所 同  
氏 名 (6772) 代理士 西 立



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**